ZAKŁADY PRZEMYSŁOWE R-1

KOWARY

Opracowanie Nr TZD - Cer/1971

Sprawozdanie technologiczne z chromatograficznego rozdzielania azotanów didymu w skali przemysłowej /kolumny ø 500/.

Autor: Marek Kubsa

Zatwierdzam:

.....

KOWARY

lipiec 1971

S p i s t r e ś c i :

Wstęp ..... str. 1

1.Aparatura ..... str. 2

2.Surowiec i materiały pomocnicze ..... str. 4

3.Metody analityczne ..... str. 5

4.Metodyka pracy ..... str. 6

5.Opis procesu ..... str. 7

Sprawozdanie technologiczne z chromatograficznego rozdzielania azotanów didymu w skali przemysłowej /kolumny ϕ 500/.

W s t ę p

W kolejnym etapie rozruchu Doświadczalnej Wytwórni Związków Ziem Rzadkich w Zakładach Przemysłowych W - 1 w Kownach wykonano dwa cykle chromatograficznego rozdzielania didymu w kolumnach ϕ 500. Pozwoliło to na uzyskanie szeregu danych o procesie chromatograficznego rozdzielania lekkich lantanowców w skali przemysłowej.

1. Aparatura.

1.1. Bateria chromatograficzna złożona z trzech kolumn o ø 500 i wysokości 3m oraz z jednej kolumny ø 400 i wysokości 110 cm. Kolumna I była wypełniona jonitem kationitem SD produkcji krajowej /"Xenon" Łódź/, a kolumny II, III, IV zawierały jonit "Zerolit 225 x 8" przy czym kolumny II i III zawierały jonit o ziarnistości 50 - 100 mesh, a kolumna IV zawierała jonit o ziarnistości 100 - 200 mesh. Złoże jonitu spoczywało na tkaninie filtracyjnej Nessel, wspartej od dołu na płycie ze stali kwasoodpornej z otworami o średnicy 10 mm. Tkaninę zabezpieczono od góry sitem z płyty polichlorku winylu o otworach ø 10. W ten sposób uzyskano z dostateczną prędkość przepływu wody dla uniesienia złoża w czasie przeciwprądowego przemywania. Wysokość złoża jonitu w kolumnach była następująca:

Bateria B

I kolumna - 111 cm

II kolumna - 107 cm

III kolumna - 103 cm

IV kolumna - 71 cm

Bateria A

I kolumna - 117 cm

II kolumna - 108 cm

III kolumna - 106 cm

IV kolumna - 71 cm

Roztwory podawano do kolumn od góry przez przesuw - nie zasocowane rury o średnicy 26 mm. U dołu, rury te były zakończone grzybkiem zabezpieczającym równo - mierny rozkład dopływającej cieczy względem powierzchni jonitu i zabezpieczającym przed zniekształceniem ułożonej powierzchnię jonitu. Urządzenie to miało również na celu niedopuszczenie do tworzenia się tzw. zębów.

1.2. Wodę do przemywania złoża i wszelkie roztwory podawano z naczyń naporowych umieszczonych na podeście II piętra na wysokości 4,5 - 5 m w stosunku do kolumn. Dzięki naporowi uzyskiwano przepływy wystarczające dla uzyskiwania założonych prędkości przepływu/0,5 - - 1 cm/min/.

1.3. Roztwory podawane do kolumn przepuszczano przez filtry winidurowe pokryte tkaniną "Nessel - 270".

1.4. Do przesyłania cieczy stosowano węże intelitowe lub z miękkiej gumy. Odcinki gumowe umożliwiały regulację przepływów lub odcinanie dopływów cieczy za pomocą ściskaczy śrubowych. Dla łączenia węży odpływowych z wężami dopływowymi następnych kolumn stosowano łączniki winidurowe /wg wzoru IBJ/.

1.5. Wszystkie roztwory podawano do kolumn i odbierano z kolumn przygotowywano w zbiornikach polietylenowych o poj. 910

1.6. Wszystkie osady odsączano na lejkach Büchnera.

2. Surowiec i materiały pomocnicze.

2.1. Roztwór azotanów didymu otrzymany przez rozpuszczanie tlenków didymu w kwasie azotowym. Tlenki didymu posiadały następujący skład:

Sm_2O_3 - 5,0%

Gd_2O_3 - 4,5%

Nd_2O_3 - 75 %

Pr_6O_{11} - 14 %

2.2. Kwas nitrylotrójoctowy /NTA/ otrzymany przez syntezę wg metody opracowanej w IBJ. Do sporządzenia roztworu eluentu używano produktu po I krystalizacji o zawartości ok. 97% NTA.

2.3. 25%-owy wodny roztwór amoniaku.

2.4. Kwas siarkowy akumulatorowy.

2.5. Kwas szczawiowy techn., rekrystalizowany.

2.6. Woda demineralizowana.

2.7. Cynk metaliczny.

3. Metody analityczne.

3.1. Zawartość poszczególnych lantanowców w mieszaninach oznaczono spektrofotometrycznie /Zakład VIII IBJ/.

3.2. Zawartości śladowych zanieczyszczeń w tlenkach lantanowców oznaczono spektrograficznie /Zakład VIII IBJ/.

3.3. Przebicie złoża jonitowego mieszaniną lantanowców określono przy pomocy wskaźnika Arsenazo III.

3.4. Przebicie złoża jonitowego cynkiem określano na podstawie reakcji barwnej z rodanortęcianem amonowym w obecności śladów kobaltu.

3.5. Wartość pH elementów oznaczano pH - metrycznie.

3.6. Zawartość lantanowców w poszczególnych frakcjach oznaczano przez strącanie szczawianów i wyprażanie ich do tlenków w temp. 850°C.
Przed strącaniem osadów szczawianów lantanowców wytrącono z roztworów NTA przez zakwaszanie kwasem siarkowym akumulatorowym do pH 1,2 - 1,4.

3.7. Przebieg procesu chromatograficznego /a w szczególności początek i koniec odbioru czystych frakcji lantanowców/ oceniano przy pomocy spektroskopu ręcznego i kuwety o długości 100 cm.

4. Metodyka pracy.

4.1. Roztwór lantanowców do sorpcji w kolumnie I rozcieńczono wodą demineralizowaną do stężenia 20,4 g Ln_2O_3/l. pH tego roztworu wynosiło 1,8.

4.2. Dla chromatograficznego rozdzielania mieszaniny lantanowców stosowano 2%owy roztwór dwusodowej soli kwasu nitrylotrójoctowego 2.2. o pH 8,6.

4.3. Do strącania lantanowców z frakcji chromatograficznych używano nasyconego na gorąco roztworu kwasu szczawiowego 2.5. Przed dodaniem kwasu szczawiowego z roztworu wydzielano kwas nitrylotrójoctowy przez zakwaszenie kwasem siarkowym 2.4. do pH 1,2 - 1,4.

4.4. Do przeprowadzenia złoża jonitowego w formę cynkową używano roztworu siarczanu cynku /otrzymanego przez rozpuszczenie cynku metalicznego 2.7. w kwasie siarkowym 2.4. w aparaturze wg projektu IEJ/ o stężeniu 0,25 M.

5. Opis procesu.

5.1. Chromatografia I./B/

Na początku procesu dokonano ułożenia jonitu w kolumnach i odgazowania złoża jonitowego przez trzykrotne uniesienie złoża strumieniem wody zmineralizowanej 2.6. podawanej od dołu kolumny. Dla dokonania tej operacji w trzech kolumnach ø 500 i jednej ø 400 zużyto ok. 2500 l wody.

Po opadnięciu złoża jonitu ustalono położenie rur doprowadzających ciecz od góry kolumn, tak aby dna grzybków znajdowały się 5 cm ~~nizej~~ powyżej górnej granicy jonitu.

Do kolumny I podano od góry roztwór azotanów didymu. Po przebiciu kolumny I lantanowcami wypchnięto z niej wodą roztwór lantanowców do kolumny ø 200. Następnie przemyto kolumnę I wodą. Na kolumnie I zasorbowano 14,8 kg La_2O_3. Złoża jonitowe w kolumnach II, III, IV przeprowadzono w formę cynkową zużywając łącznie ok. 2460 l roztworu 0,25 M siarczanu cynku.

Po zakończeniu sorpcji złóż kolumny przemyto wodą. Łącznie zużyto 500 l wody zdemineralizowanej.

Następnie doprowadzono od góry do kolumny I roztwór eluentu z prędkością 0,5 - 0,6 cm/min.* str. 12.

Eluent cynkowy posiadał pH 2,2. Trzeciego dnia nastąpiło przebicie kolumny II lantanowcami, siódmego dnia nastąpiło przebicie kolumny III lantanowcami,

a dziewiątego dnia nastąpiło przebicie kolumny IV i zaczęto odbierać frakcje lantanowców.

Ilość wycieku Zn do przebicia kolumny II lantanowcami - 2900 l
Ilość wycieku Zn do przebicia kolumny III lantanowcami - 2860 l
Ilość wycieku Zn do przebicia kolumny IVlantanowcami - 1460 l

W chwili przebicia kolumny IV długość pasma cięż - kich lantanowców wynosiła 24 cm. Długość pasma pra - zeodymu w kolumnie IV osiągnęła wielkość 28 cm.

5.1.1. Omówienie wyników.

1. Proces chromatografii trwał trzy tygodnie. Obsługa - dwie osoby na zmianę. Pracowano po dwie zmiany. Na noc proces zostawiano. W nocy przepływ ma ln ł /krystalizacja w wąskich odprowadzających/ lecz nigdy nie zwalał do zera.

2. Ostatniejsze dane o otrzymanych frakcjach lantanowców podaje tabela I.

3. W chwili pisania sprawozdania brak jest jeszcze wszystkich wyników i dlatego zostaną one podane dopiero w kompleksowym opracowaniu z rozruchu modernizowanej wytwórni Związków Ziem Rzadkich.

4. Przy prowadzeniu procesu przy połączeniu w szereg trzech kolumn osiągano z łatwością wymagany przepływ eluentu. Tak więc stosowany napór należy uznać za zu - pełnie wystarczający.

5.Ogółem otrzymano 12544 g produktów / w postaci tlenków/ w tym 9,01 kg Nd_2O_3 i 1,3 kg tlenku prazeodymu.

6.W procesie zużyto 2460 l 0,5 n roztworu Zn oraz użyto do procesu 13 500 l NTA.

5.2. Chromatografia II /A/.

Postępowano identycznie jak w chromatografii I.

W kolumnie I zasorbowano 21,9 kg tlenków didymu.

Kolumny II - IV nasycono 0,25 M roztworem cynku.

Łącznie zużyto 2510 l tego roztworu. Przebicie kolumny II lantanowcami nastąpiło po przepływie 3160 l eluentu, kolumny III po dalszych 3310 l eluentu, a kolumny IV po przepływie dalszych 1450 l eluentu.

Następnie odbierano frakcje lantanowców. Długość pasma ciężkich lantanowców wynosiła 34 cm, a prazeodymu 30 cm.

Ważniejsze dane o frakcjach podaje Tabela II.

5.2.1. Omówienie wyników.

1.Proces chromatografii II trwał trzy tygodnie. Obsługa - dwie osoby na zmianę. Przepływ w nocy osłabł, ale nigdy całkowicie.

2.Ogółem otrzymano 18737 g produktów /tlenki lantanowców/.

3.Do procesu użyto 14 280 l roztworu eluentu.

4.Bardzo ciekawym wydaje się być fakt, że w kolumnie IA zasorbowano 1,5krotnie więcej lantanowców niż w kolumnie IB chociaż ilości jonitów w tych kolumnach są prawie jednakowe.

Świadczy to o niejednorodności kationitu KD.

Tabela I.

Chromatografia I /R/.

Lp.	Frakcja	Wyciek l	pH wycieku	masa tlenków lantanowców g	masa tlenków /próbki/ g
1.	F - zcI	208	2,75	570	46
2.	F - zcII	170	2,75	510	46
3.	FP-/Nd -zc/	280	2,9	600	3
4.	Nd - I	500	3,1	950	45
5.	Nd - II	2000	3,1	4300	52
6.	Nd - III	1000	3,1	1100	32
7.	Nd - IV	1000	3,1	2310	18
8.	FP/Nd-Pr/	340	3,3	550	22
9.	Pr - I	620	3,3	1000	81
10.	Pr - II	158	3,3	200	9

Tabela II.

Chromatografia II /A/.

Lp.	Frakcje	Objętość l	pH	Masa tlenków lantanowców g
1.	zc I	300	2,7	672
2.	zc II	240	2,8	630
3.	zc III	140	2,8	366
4.	zc - Nd PP - I	250	3,05	520
5.	Nd - 1	250	3,1	495
6.	Nd - 2	2000	3,1	5160
7.	Nd - 3	800	3,05	1832
8.	Nd - 4	700	3,05	3040
9.	Nd - 5	750	3,1	2920
10.	Nd - Pr PP - 2	510	3,3	1610
11.	Pr	620	3,3	1500

Odcinek z kolumny I wprowadzono do szeregowo podłączonej kolumny II o złożu w formie cynkowej. Odcinek cynkowy z kolumny II odbierano do chwili przebicia lantanowcami i wówczas podłączono szeregowo kolumnę III w formie cynkowej. Podobnie postąpiono z kolumną IV.